

明 細 書

樹脂シート、液晶セル基板、液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置用基板、エレクトロルミネッセンス表示装置および太陽電池用基板

技術分野

[0001] 本発明は、主として表示装置に好適に使用される樹脂シート、並びに該樹脂シートを備えた表示装置用の基板、表示装置、および太陽電池用基板に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置やエレクトロルミネッセンス表示装置等に於いては、ディスプレイの軽量化、薄型化、耐衝撃性向上の観点から、従来のガラス基板に代えて、プラスチック基板の採用が提案されている。しかし、この種の基板には低い熱膨張率が要求されており、プラスチック基板のように、ガラスに比して線膨張係数が高い場合には、熱による収縮・膨張によって、例えば、電極形成時やカラーフィルター形成時等に、位置ズレが生じる等の問題がある。

[0003] 特に、近年、液晶表示装置に於いて、パッシブマトリックス駆動方式よりも表示品位に優れることからアクティブマトリックス駆動方式が種々採用されているが、このアクティブマトリックス駆動方式の液晶表示装置に於いては、パッシブマトリックス駆動方式よりも、低い熱膨張率が求められるため、上記の如き問題がより一層顕著となる。

また、プラスチック基板は、機械的強度が比較的低いという問題も有している。

[0004] 従来、これらの問題に対して、ガラス繊維を布状に織ったガラス繊維製布状体に、硬化前の樹脂を含浸させてシート状に成形し硬化させることにより、ガラス繊維製布状体を樹脂硬化層に埋設してなる基板用の樹脂シートが提案されている(下記特許文献1、2)。

[0005] 特許文献1: 日本国特開2003-50384号公報

[0006] 特許文献2: 日本国特開平11-2812号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ガラス繊維製布状体を樹脂硬化層に埋設して基板用の樹脂シートを

作製した場合、該樹脂硬化層は、ガラスおよび樹脂の2成分から構成されたものとなるため、透過光が拡散して光の透過性に悪影響を与える場合がある。

[0008] また、斯かる構成の樹脂シートでは、ガラス繊維製布状体の形状等に起因して樹脂シート表面に凹凸が生じ易く、光の透過性に悪影響を与える場合がある。

[0009] そこで、本発明は、軽量化、薄型化、耐衝撃性向上を図り、熱による収縮・膨張を抑制するとともに表示装置の表示品位等が低下しないよう光透過性に優れた樹脂シート、並びに該樹脂シートを備えた表示装置用基板、表示装置、太陽電池用基板を提供することを一の課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題に鑑み、本発明は、ガラス繊維製布状体と無機粒子を樹脂中に含有してなる樹脂硬化層を備え、ヘイズ値が10%以下となるように構成されたことを特徴とする樹脂シートを提供する。

[0011] 尚、本発明において、ヘイズ値は、例えばJIS K 7136に基づいて測定することができ、具体的には、市販のヘイズメーター（例えば、商品名HM-150、村上色彩社製）を用いて測定されるものである。

発明の効果

[0012] 本発明に係る樹脂シートによれば、ガラス繊維製布状体を樹脂中に含有してなる樹脂硬化層を備えているために、軽量化、薄型化、耐衝撃性向上を図ることができ、熱による収縮・膨張を抑制することができる。よって、例えば液晶セル基板として液晶パネルの形成に用いる際には、前述のような電極やカラーフィルタの位置ずれを回避することができる。

また、本発明に係る樹脂シートは、前記樹脂中に無機粒子を含有しているため、樹脂硬化層の熱による収縮・膨張をより一層効果的に防止することができ、しかも、樹脂を加熱して硬化させた後の冷却工程において、ガラス繊維製布状体と樹脂との線膨張係数の差によって凹凸が生じるのを防止することが可能となる。しかも、該樹脂シートは、ヘイズ値が10%以下となるように構成されているために透過光の拡散が少なく、極めて光透過性に優れた樹脂シートとなる。よって、例えば液晶セル基板やエレクトロルミネッセンス表示装置用基板として使用した場合、表示装置の表示品位が優

れたものとなる。さらに、該樹脂シートを備えた太陽電池用基板は太陽電池の発電効率向上に寄与し得るものとなる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]一実施形態の樹脂シートを示す断面図。

[図2]他実施形態の樹脂シートを示す断面図。

符号の説明

- [0014]
- | | |
|----|-----------|
| 1 | 樹脂硬化層 |
| 2 | ガラス繊維製布状体 |
| 3 | 無機粒子 |
| 4 | ガスバリア層 |
| 5 | ハードコート層 |
| 10 | 樹脂シート |

発明を実施するための最良の形態

[0015] 図1に示すように、本発明の樹脂シート10は、ガラス繊維製布状体2と無機粒子3を樹脂中に含有してなる樹脂硬化層1を備え、ヘイズ値が10%以下となるように構成されたものである。

[0016] ガラス繊維製布状体としては、例えば、織布、不織布、編物が挙げられ、具体的には、ヤーンを製織した一般的なガラスクロスその他、ガラス不織布、ロービングクロス、チョップドストランドマット、スダレクロス等の公知の市販品を使用することができる。

[0017] 該ガラス繊維製布状体としては、密度が $10\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $20\sim 350\text{g}/\text{m}^2$ の範囲がより好ましく、 $30\sim 250\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が特に好ましい。また、ガラス繊維のフィラメントの太さは、 $3\sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 13\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\sim 10\mu\text{m}$ が特に好ましい。ガラス繊維の材質としては、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラスなどが用いられるが、アルカリ成分がTFT等に悪影響を及ぼす虞があることから、無アルカリガラスが好ましい。

[0018] 該ガラス繊維製布状体の厚みは、 $10\sim 500\mu\text{m}$ が好ましく、 $15\sim 350\mu\text{m}$ がより好ましく、 $30\sim 250\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0019] また、本発明において使用する無機粒子は、好ましくは平均粒子径が100nm以下

のものとし、より好ましくは平均粒子径が70nm以下、さらに好ましくは平均粒子径が50nm以下のものとする。

そして、樹脂硬化層中において、斯かる粒子径の無機粒子を15〜60重量%とすることが好ましく、25〜50重量%とすることがより好ましい。無機粒子の添加量が15重量%よりも少ない場合には、樹脂硬化層の線膨張係数が低下し、前記ガラス繊維製布状体との収縮率差が大きくなり、硬化後の冷却工程において凹凸を生じ、表面平滑性に悪影響を及ぼすおそれがある。また、無機粒子の添加量が60重量%よりも多い場合には、樹脂硬化層を形成する際の樹脂の粘度が高くなり過ぎ、作業性が悪化するおそれがある。

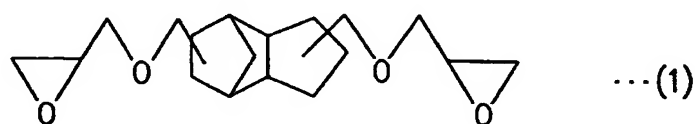
- [0020] 尚、無機粒子の平均粒子径は、樹脂硬化層を垂直方向に切断し、その切断面に含まれる粒子の長径を測定して10個の平均値として算出される値である。
- [0021] また、無機粒子の種類としては、シリカ、二酸化チタン、酸化アンチモン、チタニア、アルミナ、ジルコニア、酸化タングステン等の無機酸化物等を採用することができる。中でも、樹脂へ均一に分散できることと、得られた樹脂シートの透明性が高く線膨張係数が小さいという観点から、シリカが好ましい。
- [0022] 樹脂硬化層を構成する樹脂としては、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、各種光学用ポリオレフィン系樹脂等の熱硬化又は紫外線硬化型の樹脂を使用することができる。中でも、表面平滑性に優れ、色相が良好であるという点で、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。
- [0023] また、前記ガラス繊維製布状体および無機粒子を含有してなる樹脂硬化層の厚みは、20〜800 μm であることが好ましい。20 μm よりも薄い場合には、強度や剛性が不十分となるおそれがあり、800 μm よりも厚い場合には、薄型、軽量といった樹脂シートの長所を損なうこととなる。
- [0024] エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を使用でき、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型及びこれらの水添加物等のビスフェノール型；フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型等のノボラック型；トリグリシジルイソシアヌレート型やヒダントイン型等の含窒素環型；脂環式型；脂肪族型；ナフタレン型等の芳香族型；グリシジルエーテル型やビフェニル型等の低吸水性型；ジシク

ロペンタジエン型等のジシクロ型;エステル型;エーテルエステル型;およびこれらの変性型等が挙げられる。

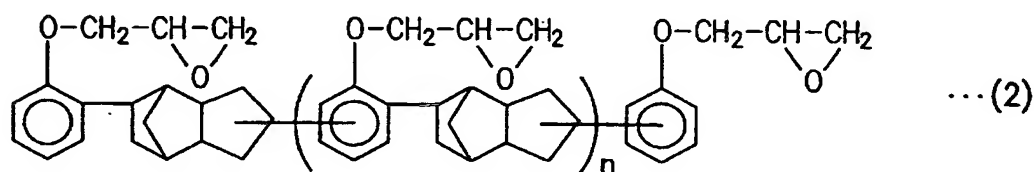
[0025] これらのエポキシ樹脂の中でも、変色防止性に優れる等の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂が好ましい。尚、これらのエポキシ樹脂は1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0026] また、前記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂)としては、例えば、下記化学式(1)、(2)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。尚、下記化学式(2)に於いて、 n は1〜3の整数である。

[化1]



[化2]



化学式(1)又は(2)で示されるエポキシ樹脂を用いれば、樹脂シートの厚み方向位相差を小さい値に制御でき、厚み方向位相差を小さくすることにより、積層フィルムを液晶表示装置に使用した際に、黒表示における斜め方向からの光漏れが抑制され、表示特性がより一層向上する。

[0027] 前記エポキシ樹脂は、例えば、形成する樹脂シートの柔軟性や強度等を向上することから、エポキシ当量100〜1000(g/eq)、軟化点120度以下であることが好ましい。また、前記エポキシ樹脂は、常温(例えば、5〜35℃)で液体であることが好ましい。さらに、樹脂シートを形成する際に、展開性や塗工性に優れることから、塗工時の温度以下、特に常温において液体状態を示す二液混合型のエポキシ樹脂が好ましい。

[0028] 前記樹脂硬化層には、樹脂以外に、必要に応じて各種添加剤が配合されていてもよい。

添加剤としては、例えば、硬化剤、硬化促進剤、老化防止剤、変成剤、界面活性剤、染料、顔料、変色防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0029] 前記硬化剤としては、特に制限されないが、例えば、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の有機酸系化合物類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、これらのアミンアダクト、メタフェニレンジアミン、ジアミンジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン酸等のアミン系化合物類等が挙げられる。これらの硬化剤は、何れか1種を用いてもよく又は2種以上を併用してもよい。

[0030] また、前述のような硬化剤の他に、例えば、ジシアンジアミド、ポリアミド等のアミド系化合物類、ジヒドラジット等のヒドラジド系化合物類、メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、エチルジミダゾール、イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、ウンデシルイミダゾール、ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、メチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、エチルイミダゾリン、イソプロピルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、フェニルイミダゾリン、ウンデシルイミダゾリン、ヘプタデシルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物類、フェノール系化合物類、ユリア系化合物類、ポリスルフィッド系化合物類等も挙げられる。

[0031] 更に、酸無水物系化合物類等も前記硬化剤として使用でき、このような酸無水物系化合物類は、例えば、変色防止性等の点で好ましい。具体的な例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ジクロロコハク酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、クロレンジック酸無水物等が挙げられる。これらの酸無水物系化合物の中でも、特に、無色系

または淡黄色系であり、分子量が約140～約200のものが好ましく、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物等が挙げられる。

[0032] 前記樹脂硬化層を構成する樹脂として、エポキシ樹脂を採用する場合、該エポキシ樹脂と硬化剤との配合割合は、特に制限されるものではないが、硬化剤として無水物系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、例えば、酸無水物当量を0.5～1.5当量となるように配合することが好ましく、更に好ましくは0.7～1.2当量である。前記酸無水物の配合量が0.5以上であれば、硬化後の色相がより一層優れ、1.5当量以下であれば、十分な耐湿性を保持することができる。尚、他の硬化剤を使用する場合や、2種類以上の硬化剤を併用する場合も、例えば、前述のような割合に準じて配合できる。

[0033] 前記硬化促進剤としては、特に制限されないが、例えば、第三級アミン類、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩類、第四級ホスホニウム塩類、有機金属塩類、リン化合物類、尿素系化合物類等が挙げられ、この中でも、特に第三級アミン類、イミダゾール類、第四級ホスホニウム塩類が好ましい。これらの硬化促進剤は、1種を用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0034] 前記樹脂硬化層に於ける硬化促進剤の配合割合は、特に制限されず、用いる樹脂の種類等に応じて適宜決定できる。例えば、エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂100重量部に対して、硬化促進剤が、例えば0.05～7.0重量部であることが好ましく、0.2～3.0重量部の範囲がより好ましい。前記硬化促進剤の配合割合が0.05重量部以上であれば、十分な硬化促進効果を得ることができ、7.0重量部以下であれば、硬化後の色相が優れたものとなる。

[0035] 前記老化防止剤としては、特に制限されないが、例えば、フェノール系化合物、アミン系化合物、有機硫黄系化合物、ホスフィン系化合物等の従来公知のものを使用することができる。

また、前記変性剤としては、特に制限されないが、例えば、グリコール類、シリコーン類、アルコール類等の従来公知のものを使用することができる。

[0036] 前記界面活性剤としては、例えば、シリコーン系、アクリル系、フッ素系等の各種界

面活性剤を使用でき、これらの中でも、シリコン系が好ましい。これらの界面活性剤は、例えば、流延法等により樹脂を空気に接触させながら硬化させて樹脂シートを形成する際に、シート表面を平滑にするために添加される。

- [0037] 本発明の樹脂シートは、樹脂硬化層を構成する樹脂とガラス繊維製布状体との屈折率の差の絶対値を0〜0.01とするものであるが、好ましくは0〜0.008、特に好ましくは0〜0.006とする。屈折率の差の絶対値が0.01以下であれば、樹脂硬化層においてガラス繊維製布状体と樹脂硬化層構成樹脂との界面散乱を抑制してヘイズを小さくし、樹脂硬化層の本来持つ透明性を十分に維持できるからである。

尚、屈折率は、アッペ屈折率測定機により、25℃、589nmの条件で測定することができる。

- [0038] 本発明の樹脂シートは、25℃から160℃に於ける線膨張係数が、 $3.00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。前記値以下であれば、本発明の積層フィルムを液晶セル基板として使用し、その表面にカラーフィルターや電極を形成する場合に、熱膨張が原因となる位置ズレ等を十分に抑制でき、カラーフィルター等の形成がより一層容易になる。また、前記線膨張係数は、より好ましくは $2.00 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $1.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下である。

尚、線膨張係数は、被測定物について、JIS K 7197に規定されるTMA法によりTMA測定値を得て、これを下記式に代入することによって算出される。下記式において、 $\Delta L_s(T_1)$ および $\Delta L_s(T_2)$ は、測定時の温度 T_1 (℃)及び T_2 (℃)におけるTMA測定値(μm)をそれぞれ示し、 L_0 は、室温23℃における被測定物の長さ(mm)を示す。

$$\text{線膨張係数} = [1/(L_0 \times 10^3)] \cdot [(\Delta L_s(T_2) - \Delta L_s(T_1))/(T_2 - T_1)]$$

- [0039] 本発明の樹脂シートは、光透過率が88%以上であることが好ましい。光透過率が88%以上であれば、例えば、本発明の樹脂シートを液晶セル基板やエレクトロルミネッセンス表示装置用基板に使用し、各種画像表示装置を組み立てた場合に、文字や画像がより一層鮮明となり表示品位がより優れたものとなる。

尚、光透過率は、高速分光光度計を用いて波長550nmの全光線透過率を測定することによって求めることができる。

- [0040] さらに、本発明の樹脂シートは、最外面の表面粗さ R_t を $350\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下とすることにより、さらに表面平滑性に優れ、透明性の高いものとすることができる。
- [0041] 尚、本発明に於いて「表面粗さ R_t 」とは、触針式表面粗さ測定器(例えば、商品名P-11;テンコール社製)により、長波長カットオフ $800\mu\text{m}$ 、短波長カットオフ $250\mu\text{m}$ 、評価長さ 10mm の条件で測定した、最大値と最小値との差を示すものである。
- [0042] 本発明の樹脂シートは、さらに、前記樹脂硬化層よりも硬いハードコート層や前記樹脂硬化層よりもガスバリア性に優れたガスバリア層の少なくとも一方を備えた積層体であることが好ましく、特に、図2に示すように、ハードコート層5とガスバリア層4との両方を備え、ハードコート層5が最外層として積層された積層体であることが好ましい。ハードコート層が最外層として積層されていれば、例えば、シートの耐擦傷性等を向上できる。また、液晶表示装置の各種画像表示装置に於いては、水分や酸素が液晶セル基板を透過して液晶セル内に侵入すると、液晶の変質や気泡が発生し、これによって外観不良や導電膜パターンの断線等が発生する虞がある。しかし、前記ガスバリア層が積層されていれば、例えば水分や酸素等のガス透過が防止される。尚、ハードコート層やガスバリア層は、それぞれいずれか一方の面に積層されていてもよいし、両面に積層されていてもよい。但し、ハードコート層は、少なくとも偏光板が積層されない側の面に積層されているのが好ましい。
- [0043] ハードコート層とガスバリア層の両層が積層されている場合、その積層順序は、特に制限されないが、樹脂硬化層に対して、ガスバリア層、ハードコート層の順序で積層されていることが好ましい。特に、ハードコート層は、耐衝撃性や耐薬品性等に優れることから、最外層として積層されていることが好ましい。
- [0044] 前記ハードコート層の形成材料としては、特に制限されないが、例えば、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等が挙げられる。また、例えば、ポリアリレート系樹脂、スルホン系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系

樹脂、スチレン系樹脂、ビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリロニトリル系樹脂等も使用できる。これらの中でもウレタン系樹脂が好ましく、より好ましくはウレタンアクリレートである。尚、これらの樹脂は、1種類を用いてもよく、2種以上を混合したブレンド樹脂として用いてもよい。

- [0045] 前記ハードコート層の厚みは、特に制限されないが、通常、製造時の剥離し易さ及び剥離の際に於けるヒビ割れの発生防止の観点から、例えば、0.1〜50 μm の範囲であり、好ましくは0.5〜8 μm の範囲であり、より好ましくは2〜5 μm の範囲である。
- [0046] 前記ガスバリア層の種類としては、例えば、有機ガスバリア層と無機ガスバリア層が挙げられる。有機ガスバリア層の形成材料としては、特に制限されないが、例えば、ポリビニルアルコール及びその部分ケン化物、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系ポリマー、ポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニリデン等の酸素透過が小さい材料等が使用でき、これらの中でも高ガスバリア性の点からビニルアルコール系ポリマーが特に好ましい。
- [0047] 前記有機ガスバリア層の厚みは、例えば、透明性、着色防止、ガスバリア性等の機能性、薄型化、得られる樹脂シートのフレキシビリティ等の点から、10 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは2〜10 μm であり、さらに好ましくは3〜5 μm の範囲である。前記厚みが10 μm 以下であれば、樹脂シートにおいて、より一層低い黄色度指数(YI値)を維持でき、2 μm 以上であれば、十分なガスバリア機能が維持される。
- [0048] 一方、無機ガスバリア層の形成材料としては、例えば、珪素酸化物、マグネシウム酸化物、アルミニウム酸化物、亜鉛酸化物等の透明材料が使用でき、この中でも、例えば、ガスバリア性や基材層への密着性に優れること等から、珪素酸化物や珪素窒化物が好ましい。
- [0049] 前記珪素酸化物としては、例えば、珪素原子数に対する酸素原子数の割合が、1.5〜2.0であるものが好ましい。このような割合であれば、例えば、前記無機ガスバリア層のガスバリア性、透明性、表面平坦性、屈曲性、膜応力、コスト等の点において、より一層優れる。尚、前記珪素酸化物に於いては、珪素原子数に対する酸素原子数の割合の最大値が2.0となる。

前記珪素窒化物としては、例えば、珪素原子数(Si)に対する窒素原子数(N)の割合(Si:N)が1:1〜3:4であるものが好ましい。

[0050] 前記無機ガスバリア層の厚みは、特に制限されないが、例えば、5〜200nmの範囲であることが好ましい。前記厚みが5nm以上であれば、例えば、より一層優れたガスバリア性が得られ、前記厚みが200nm以下であれば、透明性、屈曲性、膜応力、コストの点にも優れたものとなる。

[0051] このように、本発明の樹脂シートが積層体の場合、その厚みは各層の積層数によって異なるが、樹脂シートの厚みは、例えば、30〜800 μ mであることが好ましい。斯かる厚みの樹脂シートによれば、強度や剛性に優れ、薄型、軽量といった樹脂シートの長所が最も発揮されることとなる。

[0052] 本発明に係る樹脂シートの製造方法は特に制限されないが、好ましくは注型法、流延法、含浸法、塗工法によって製造することができる。具体的には、例えば、以下のように行うことができる。

[0053] 注型法の場合には、例えば、先ず、平板金型にハードコート層を形成した後、該ハードコート層の上にガラス繊維製布状体を置き、樹脂硬化層を構成する液状の樹脂を該ガラス繊維製布状体に塗布した後、減圧条件とすることによって、ガラス繊維製布状体に樹脂を含浸させる。その後、ハードコート層が形成された平板金型を重ね合わせ、これらの樹脂を硬化させることにより、樹脂シートを形成することができる。

また、ガラス繊維製布状体に樹脂が含浸してなる樹脂硬化層は、常圧下において、ガラス繊維製布状体に液状の樹脂を含浸させた後、樹脂を硬化させることによっても形成することができる。

無機粒子は、前記ガラス繊維製布状体に樹脂を塗布する際、該樹脂中に例えばゾルゲル反応によって分散させておけばよい。

[0054] また、注型法でガスバリア層を有する樹脂シートを形成する場合には、前記何れか一方のハードコート層上にガスバリア層を形成した後、上記と同様にして樹脂硬化層と重ね合わせて硬化させることにより、樹脂シートを形成することができる。さらに、ガスバリア層を別工程で形成してもよく、例えば、平板金型から樹脂シートを剥離した後、片面もしくは両面にガスバリア層を形成することができる。

[0055] また、流延法により本発明の樹脂シートを形成する場合には、ステンレス等からなるエンドレスベルト上またはセパレータ上に順次、ハードコート層、ガスバリア層を形成し、その上に樹脂を含浸させたガラス繊維製布状体を貼り合せ、硬化させることにより形成することができる。尚、ハードコート層、ガスバリア層は不用であれば省略してもよい。さらに、エンドレスベルト上又はセパレータ上にガラス繊維製布状体を設置し、エンドレスベルト上又はセパレータ上で樹脂溶液をガラス繊維製布状体に塗工および含浸させてもよい。

また、樹脂硬化層を構成する樹脂をガラス繊維製布状体に含浸させる際には、該樹脂を溶媒に分散または溶解して樹脂液を調製し、これを使用しても良い。

[0056] 本発明の樹脂シートは各種の用途に使用することができ、液晶セル基板やエレクトロルミネッセンス表示装置用基板、太陽電池用基板として特に好適に使用することができる。

[0057] 液晶表示装置は、一般に、偏光板、液晶セル、反射板又はバックライト、及び必要に応じて他の光学部品等の構成部品を適宜組み立てて駆動回路を組み込むことにより構成されるが、本発明の液晶表示装置は、前記樹脂シートを用いた液晶セル基板を用いて液晶セルを構成することを除き、他は従来と同様にして構成することができる。

よって、例えば、視認側の偏光板の上に設ける光拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護層、保護板、或いは液晶セルと視認側の偏光板の間に設ける補償用位相差板などの適宜な光学部品を前記樹脂シートに適宜組み合わせることができる。

[0058] また、エレクトロルミネッセンス表示装置は、一般に、透明基板上に透明電極と、発光体(有機エレクトロルミネッセンス発光体)を含む有機発光層と、金属電極とが順に積層されて発光体が構成される。本発明のエレクトロルミネッセンス表示装置は、該透明基板として前記樹脂シートを備えたものを使用することを除き、他は従来と同様にして構成することができる。

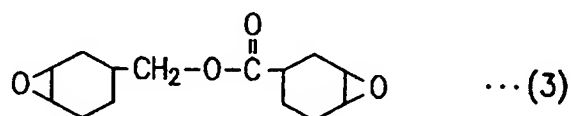
実施例

[0059] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

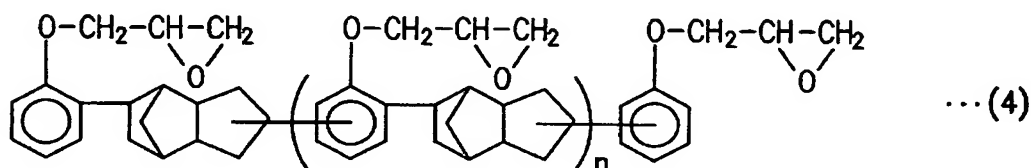
[0060] (実施例1)

無機粒子としてのシリカ粒子(平均粒子径15nm)がゾルーゲル反応によって均一に分散された下記化学式(3)で示される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(商品名「NANOPOX XP22/0316」、hans chemie社製)をエポキシ樹脂が24. 6部(重量部、以下同じ)となる量だけ用い、さらに、下記化学式(4)で示されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(商品名「EXA-7320」(エポキシ当量259)、大日本インキ化学工業社製)6. 9部、硬化剤としてメチルナジック酸無水物36. 2部、硬化促進剤として下記化学式(5)で示されるテトラ-n-ブチルホスホニウムo, o-ジエチルホスホジチオエート0. 72部を攪拌混合し、樹脂硬化層中におけるシリカ粒子の含有量が31. 5重量%であるエポキシ樹脂液を調製した。

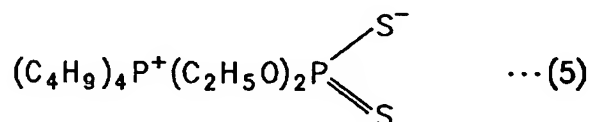
[0061] [化3]



[化4]



[化5]

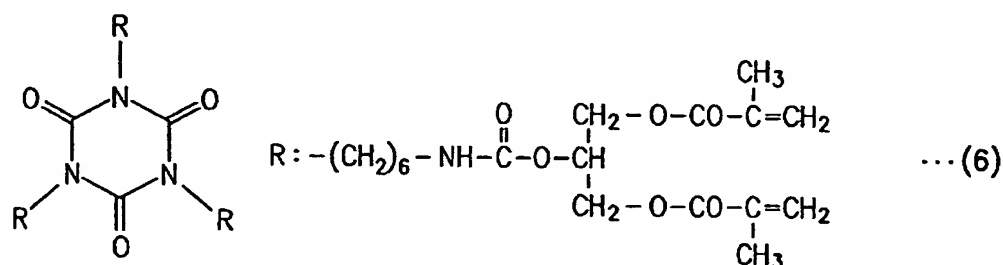


[0062] 次に、ガラス繊維製布状体(商品名「NEA2116F S136」日東紡社製、厚み90 μ m、屈折率1. 513)に、上記エポキシ系樹脂液を含浸させ、減圧下(200Pa)で60分間放置した。

次に、下記化学式(6)で示されるウレタンアクリレート17重量%のトルエン溶液を、

ダイよりステンレス製エンドレスベルトに走行速度0.3m/分で流延塗布し、風乾してトルエンを揮発させた後、UV硬化装置を用いて硬化させることにより、膜厚2 μ mのハードコート層を形成した。続いて、その上に、前記エポキシ樹脂液を含浸させたガラス繊維製布状体を貼り合わせ、加熱装置を用いて硬化させた。こうして、ハードコート層と樹脂硬化層とが積層された膜厚100 μ mの積層体を得た。尚、樹脂硬化層のうちガラス繊維製布状体を除く部位の屈折率を別途測定したところ1.516であり、ガラス繊維製布状体と、それを除く部位との屈折率差は0.003であった。

[0063] [化6]



[0064] (実施例2)

樹脂硬化層中におけるシリカ粒子の含有量を23重量%とする以外は、実施例1と同様にして樹脂シートを作製した。

[0065] (比較例1)

シリカ粒子を添加しない点を除き、他は実施例1と同様にして樹脂シートを作製した。

[0066] (比較例2)

ガラス繊維製布状体として、屈折率1.558、厚み100 μ mのガラスクロス(日東紡社製)を用いる以外は、実施例1と同様にして樹脂シートを作製した。樹脂硬化層において、ガラス繊維製布状体と、それを除く部位との屈折率差は0.042であった。

[0067] (評価試験)

実施例および比較例の樹脂シートに関し、線膨張係数、屈曲性、光透過率、表面粗さの各項目について測定した。尚、各々の測定方法は、下記の通りとした。

[0068] 線膨張係数(1/°C)…TMA/SS150C(セイコーインスツルメンツ社製)を用い、25℃および160℃におけるTMA値(μ m)を測定し、算出した。

- [0069] 屈曲性…樹脂シートを直径35mmの鉄柱に巻きつけ、割れが発生するか否かを目視にて観察した。
- [0070] 光透過性…高速分光光度計(CMS-500、村上色彩研究所製、ハロゲンランプ使用)を用い、 $\lambda = 550\text{nm}$ の透過率を測定した。
- [0071] 表面粗さ…触針式表面粗さ測定器(P-11、テンコール社製)を用い、長波長カットオフ800 μm 、短波長カットオフ250 μm 、評価長さ10mmの条件にて表面粗さ(最大値と最小値との差)を測定した。
- [0072] ヘイズ値…各樹脂シートについて、ヘイズメータ(村上色彩社製、HM-150)を用いてヘイズ値を測定した。
- [0073] 結果を表1に示す。
- [0074] [表1]

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 屈折率差 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.042 |
| 無機粒子 | 31.5重量% | 23.0重量% | なし | 31.5重量% |
| 線膨張係数 | $5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ | $6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ | $8 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ | $5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ |
| 屈曲性 | 割れなし | 割れなし | 割れなし | 割れなし |
| 光透過率 | 88% | 89% | 89% | 88% |
| 表面粗さ(Rt) | 200nm | 300nm | 500nm | 200nm |
| ヘイズ値 | 3% | 3% | 3% | 80% |

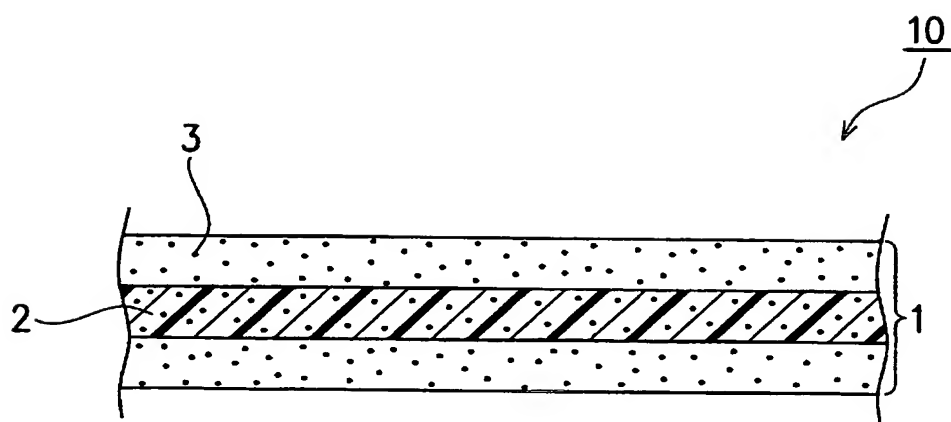
- [0075] 表1に示したように、実施例1、2の樹脂シートは線膨張係数が低くて透明性に優れ、表面平滑性も良好であった。また、屈曲性にも優れたものであった。これに対し、比較例1の樹脂シートは、線膨張係数、光透過率、屈曲性は実施例と同じく良好であったが、表面平滑性に劣るものであった。また、比較例2の樹脂シートは、線膨張係数、光透過率、屈曲性、表面平滑性は実施例と同じく良好であったが、ヘイズ値が80%で白濁したものであった。
- [0076] さらに、該実施例および比較例の樹脂シートを用いて透過型液晶表示装置を組み立てたところ、配向膜の形成、カラーフィルタ層のパターニング、および液晶セル形成において、位置ずれや破損等の問題を生じることがなかった。
- しかしながら、比較例1の樹脂シートを用いた液晶表示装置は、樹脂シートの表面平滑性に起因すると思われる画質の低下が認められた。

また、比較例2の樹脂シートを用いた透過型液晶表示装置は、画面が白濁して表示装置としての機能を十分に果たせないものであった。

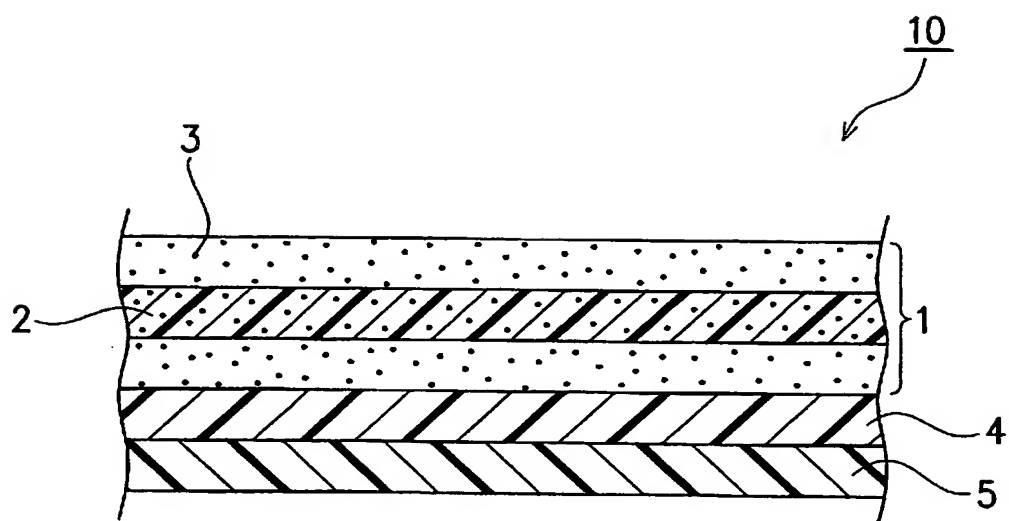
請求の範囲

- [1] ガラス繊維製布状体と無機粒子を樹脂中に含有してなる樹脂硬化層を備え、ヘイズ値が10%以下となるように構成されたことを特徴とする樹脂シート。
- [2] 前記樹脂硬化層を構成する樹脂とガラス繊維製布状体との屈折率差が、0.01以下であることを特徴とする請求項1記載の樹脂シート。
- [3] 前記無機粒子の添加量が、前記樹脂硬化層中において15〜60重量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂シート。
- [4] 前記無機粒子がシリカ粒子であることを特徴とする請求項1〜3の何れかに記載の樹脂シート。
- [5] 前記樹脂硬化層を構成する樹脂がエポキシ系樹脂であることを特徴とする請求項1〜4の何れかに記載の樹脂シート。
- [6] 25〜160℃における線膨張係数が $5.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1〜5の何れかに記載の樹脂シート。
- [7] 光透過率が88%以上であることを特徴とする請求項1〜6の何れかに記載の樹脂シート。
- [8] さらに、ガスバリア層が積層されてなることを特徴とする請求項1〜7の何れかに記載の樹脂シート。
- [9] さらに、ハードコート層が積層されてなることを特徴とする請求項1〜8の何れかに記載の樹脂シート。
- [10] 請求項1〜9の何れかに記載の樹脂シートを備えてなることを特徴とする液晶セル基板。
- [11] 請求項10に記載の液晶セル基板を備えてなることを特徴とする液晶表示装置。
- [12] 請求項1〜9の何れかに記載の樹脂シートを備えてなることを特徴とするエレクトロルミネッセンス表示装置用基板。
- [13] 請求項12に記載のエレクトロルミネッセンス表示装置用基板を備えてなることを特徴とするエレクトロルミネッセンス表示装置。
- [14] 請求項1〜9の何れかに記載の樹脂シートを備えてなることを特徴とする太陽電池用基板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/04, B32B27/04, G02F1/1333, G09F9/30, H01L31/04,
H05B33/02, H05B33/14//C08L101:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/04, B32B27/04, G02F1/1333, G09F9/30, H01L31/04,
H05B33/02, H05B33/14//C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2003-050384 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims; page 4, Par. Nos. [0007] to [0008]; page 5, Par. No. [0010] (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 2003-084264 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; page 3, Par. No. [0006] (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 2003-202816 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; page 2, Par. No. [0001]; page 4, Par. Nos. [0009], [0012]; page 5, Par. No. [0015] (Family: none) | 1-14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 February, 2005 (07.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 04-236217 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 August, 1992 (25.08.92), Claims; page 2, Par. No. [0004]; page 4, Par. Nos. [0009], [0012]; page 5, Par. No. [0015] (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 06-065475 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 08 March, 1994 (08.03.94), Claims; page 3, Par. Nos. [0012] to [0015] (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 2001-119057 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Claims; page 3, Par. No. [0020] to page 4, Par. No. [0021] (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 06-337408 A (Nitto Denko Corp.), 06 December, 1994 (06.12.94), Claims; pages 5 to 6, Par. No. [0034] (Family: none) | 1-14 |
| P,A | WO 2003/099912 A1 (Nitto Denko Corp.), 04 December, 2003 (04.12.03), Claims & JP 2004-051960 A | 1-14 |
| P,A | JP 2004-151291 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims (Family: none) | 1-14 |
| P,A | JP 2004-307811 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), Claims (Family: none) | 1-14 |
| E,X | JP 2005-015624 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims; page 4; Par. No. [0007], [0008]; pages 4 to 5, Par. No. [0010] (Family: none) | 1-14 |
| E,X | JP 2005-029667 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 03 February, 2005 (03.02.05), Claims; pages 4 to 5, Par. Nos. [0010] to [0014] (Family: none) | 1-14 |

| | | |
|--|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08J5/04 B32B27/04 G02F1/1333 G09F9/30 H01L31/04 H05B33/02 H05B33/14 // C08L101:00 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08J5/04 B32B27/04 G02F1/1333 G09F9/30 H01L31/04 H05B33/02 H05B33/14 C08L101/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P 2003-050384 A (住友ベークライト株式会社) 2 003.02.21, 特許請求の範囲, 第4頁【0007】-【0 008】, 第5頁【0010】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | J P 2003-084264 A (住友ベークライト株式会社) 2 003.03.19, 特許請求の範囲, 第3頁【0006】 (フ ァミリーなし) | 1-14 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 07.02.2005 | 国際調査報告の発送日 01.3.2005 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 | 4 J 9272 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P 2003-202816 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 07. 18, 特許請求の範囲, 第2頁【0001】, 第4頁【0009】; 【0012】, 第5頁【0015】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | J P 04-236217 A (信越化学工業株式会社) 1992. 08. 25, 特許請求の範囲, 第2頁【0004】, 第4頁【0009】, 【0012】, 第5頁【0015】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | J P 06-065475 A (徳山曹達株式会社) 1994. 03. 08, 特許請求の範囲, 第3頁【0012】 - 【0015】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | J P 2001-119057 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2001. 04. 27, 特許請求の範囲, 第3頁【0020】 - 第4頁【0021】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | J P 06-337408 A (日東電工株式会社) 1994. 12. 06, 特許請求の範囲, 第5-6頁【0034】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| PA | WO 2003/099912 A1 (日東電工株式会社) 2003. 12. 04, 特許請求の範囲 & J P 2004-051960 A | 1-14 |
| PA | J P 2004-151291 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 05. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |
| PA | J P 2004-307811 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 11. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |
| EX | J P 2005-015624 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 01. 20, 特許請求の範囲, 第4頁【0007】, 【0008】, 第4-5頁【0010】 (ファミリーなし) | 1-14 |
| EX | J P 2005-029667 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 02. 03, 特許請求の範囲, 第4-5頁【0010】 - 【0014】 (ファミリーなし) | 1-14 |